Université Abdelmalek Essaadi
FST-Tanger

Année universitaire 2011-2012
MIPC-GE/GM
1ère année

Chimie en solution
Série n°3

Exercice n°1 :
Sachant que Ke = $2,4.10^{-14}$ à 37°C, calculer le pH de la solution neutre à cette température.
Une solution dont le pH = 7 est acide, basique ou neutre ?

Exercice n°2 :
1-Calculer le pH de chacune des solutions aqueuses suivantes:
a- 0,1 mol/l de HNO_3,
b- $1,0.10^{-11}$ mol/l de HNO_3
2-Déterminer la nature et la concentration molaire de chacune des espèces chimiques contenues dans une solution d'acide chlorhydrique de pH = 6,7
3-Calculer à partir de quelle valeur du pH on peut négliger $[OH^-]$devant $[H_3O^+]$,
4-Calculer le pH d'une solution d'hydroxyde de potassium KOH de concentration molaire $C_b = 8.10^{-2}$ mol/l.

Exercice n°3 :
Calculer le pH des solutions suivantes en justifiant les approximations utilisées :
1- Solution de NH_3 10^{-1}M avec pKa = 9,2
2- Solution de CH_3COOH 0,2M avec pKa = 4,75,
3- Solution de Na_3PO_4 10^{-1}M avec $pK_1 = 2,1$; $pK_2 = 7,2$ et $pK_3 = 12,4$.

Exercice n°4 :
On dissout 7,4g d'acide propanoïque C_2H_5COOH dans l'eau de façon à obtenir deux litres de solution de pH = 3,7.
1-Cet acide est-il fort ou faible ? Justifier en calculant son degré d'ionisation.
2-Calculer la valeur du pKa du couple considéré.

Exercice n°5 :
On donne le pKa (NH_4^+/NH_3) = 9,2,
1- À partir d'une solution d'ammoniac NH_3 0,1M et d'une solution de chlorure d'ammonium NH_4Cl 0,2 M ; on veut réaliser une solution tampon de pH = 10 et de volume 250 ml.
* Quels volumes de chacune des solutions précédentes faut-il utiliser ?
2- On se propose d'obtenir le même résultat (250 ml d'une solution de pH = 10) en utilisant une solution de NH_3 0,1 M et une solution de HCl 0,075M.
* Quels volumes d'acide et de base faut-il prendre ?

ETUSUP .com

Exercice n°6 :

Calculer le pH des solutions suivantes :

1- mélange de NaOH : $C_1 = 10^{-3}M$; $V_1 = 50ml$ et de NH_3 : $C_2 = 10^{-1}M$; $V_2 = 50ml$;

2- mélange de HCOOH : $C_1 = 10^{-1}M$; $V_1 = 25ml$; $pKa_1 = 3,8$ et de $ClCH_2COOH$: $C_2 = 1M$; $V_2 = 50ml$; $pKa_2 = 2,85$.

3- mélange de 50 ml de NaOH 10^{-2} mol/l et de 50ml d'acide chlorhydrique HCl 10^{-2} mol/l ;

4- mélange de 40 ml d'acide acétique CH_3COOH 0,5 mol/l et de 25 ml de soude NaOH 1N ; pKa ($CH3COOH/CH_3COO^-$) = 4,78

5- 20 ml d'ammoniac NH_3 10^{-1} mol/l et 80 ml de chlorure d'ammonium NH_4Cl 10^{-1} mol/l pKa(NH_4^+/NH_3) = 9,2

Exercice n°7:

Le pH d'une solution S_1 de benzoate de sodium C_6H_5COONa de concentration $C_b = 0,1$ mol/l est égal à 8,6.

1- Calculer le pKa du couple ($C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-$) ; on négligera la dissociation de la base faible $C_6H_5COO^-$,

2- Quel volume d'une solution S_2 d'acide benzoïque C_6H_5COOH de concentration Ca = 0,15mol/l faut-il ajouter à 1000ml de la solution S_1 pour obtenir un mélange tampon (solution S_3) de pouvoir tampon maximal ?

3- Déterminer le pH de la solution tampon S_3 obtenue dans ces conditions,

4- Comment le pH varie-t-il si on ajoute à la solution S_3 une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_0 = 0,01$mol/l sans variation de volume ?

ETUSUP .com

Série n°3 :

Exercice 1 :

on a : $K_e = 2,4 \cdot 10^{-14}$ à $37°C$.

et on sait que : $K_e = [OH^-][H_3O^+]$

et on a la solution est neutre donc : $[H_3O^+] = [OH^-]$

Donc : $K_e = [H_3O^+]^2$ et on sait que : $pH = -\log[H_3O^+]$

Donc : $pH = -\frac{1}{2}\log[H_3O^+]$

A.N : $pH = 6,8$

Une solution dont le pH est de 7 est basique, car $7 > 6,8$.

Exercice 2 :

① $HNO_3 + H_2O \longrightarrow NO_3^- + H_3O^+$

C_0	—		0	0
0			C_0	C_0

on a : $C_0 = [NO_3^-]$ et on a : $[H_3O^+] \overset{N.E.A}{=} [NO_3^-] + [OH^-]$

CMB : $C_0 = [HNO_3] = [NO_3^-]$

et on sait que : $K_e = [H_3O^+][OH^-]$

on a le milieu acide donc on néglige $[OH^-]$

Donc : $[H_3O^+] = [NO_3^-] = C_0$

et on sait que : $pH = -\log[H_3O^+]$

a- Pour $C_0 = 0,1\ mol/l$ $pH = 1$

b- Pour $C_0 = 10^{-11}\ mol/l$ $pH = 11$ c'est impossible

Donc on ne peut pas négliger la concentration de OH^-.

Alors : $[H_3O^+] = [NO_3^-] + [OH^-]$

$$[H_3O^+] = [NO_3^-] + \frac{K_e}{[H_3O^+]}$$

$$[H_3O^+]^2 - C_0 \cdot [H_3O^+] - K_e = 0$$

$$[H_3O^+] = 1,00005 \cdot 10^{-7}\ mol/l$$

$$pH = 6,999$$

② $HCl + H_2O \longrightarrow Cl^- + H_3O^+$ $pH = 6,7$

on a : $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-6,7} = 2 \cdot 10^{-7}\ mol/l$

et on a : $[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-6,7}} = 5,01 \cdot 10^{-8}\ mol/l$

on a : $C_0 = [Cl^-]$ et : $[H_3O^+] = [Cl^-] + [OH^-]$

Donc : $[Cl^-] = [H_3O^+] - [OH^-] = 1,489 \cdot 10^{-7}\ mol/l$

③ Pour négliger $[OH^-]$ devant $[H_3O^+]$, il faut que $\frac{[OH^-]}{[H_3O^+]} \leq 0,1$

$\Rightarrow [OH^-] \leq 0,1\,[H_3O^+]$

on a : $K_e = [H_3O^+][OH^-]$

$$\Rightarrow \frac{K_e}{[H_3O^+]} \leq 0,1\,[H_3O^+]$$

$$K_e \leq 0,1\,[H_3O^+]^2$$

$$[H_3O^+] \geq \sqrt{\frac{K_e}{0,1}}$$

$$[H_3O^+] \geq \sqrt{10^{-13}}$$

on a : $pH = -\log[H_3O^+]$

ETUSUP .com

$\Rightarrow \quad -\log [H_3O^+] \leq -\log \sqrt{10^{-13}}$

$pH \leq 6,5$

④ $KOH \xrightarrow{H_2O} K^+ + OH^-$

on a : $C_b = [OH^-]$

$[H_3O^+] + [K^+] = [OH^-]$

en milieu basique, $[H_3O^+]$ est négligeable devant $[OH^-]$

Donc : $[K^+] = [OH^-] = C_b$

et on a : $[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = C_b$

donc : $[H_3O^+] = \frac{K_e}{C_b}$

Alors : $pH = -\log \frac{K_e}{C_b}$

$pH = -\log K_e + \log C_b$

A.N : $pH = 12,9$

Exercice 4 :

① $C_2H_5COOH + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5COO^- + H_3O^+$

C_0	—	0	0
$C_0 - x$	—	x	x
$C_0(1-\alpha)$		$C_0\alpha$	$C_0\alpha$

on a : $C_0 = \frac{n_0}{V} = \frac{m}{M.V} = \frac{7,4}{74,2} = 0,05 \text{ mol/l}$

et on a : $pH = -\log [H_3O^+] = 3,7$

Donc : $[H_3O^+] = 10^{-3,7} = 1,995.10^{-4}$

on a : $[H_3O^+] = C_0\alpha$ donc : $\alpha = \frac{[H_3O^+]}{C_0}$

Alors : $\alpha = 4.10^{-3}$

on a : $\alpha \ll 1$ donc l'acide est faible

ETUSUP .com

② $$K_A = \frac{[C_2H_5COO^-][H_3O^+]}{[C_2H_5COOH]}$$

$$K_A = \frac{(C_0\alpha)^2}{C_0(1-\alpha)} = \frac{C_0\alpha^2}{1-\alpha} = C_0\alpha^2 \qquad \alpha \ll 1$$

$$K_A = 7,96.10^{-7}$$

Alors : $pK_A = -\log K_A = 6,09$

<u>Exercice 3 :</u>

① $$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

on a : $[OH^-] = [H_3O^+] + [NH_4^+]$

et $K_B = \frac{[OH^-][NH_4^+]}{[NH_3]}$ et on a : $C_b = [NH_3] + [NH_4^+]$

et $K_A = \frac{[H_3O^+][NH_3]}{[NH_4^+]}$

Le milieu est basique donc on néglige $[H_3O^+]$ devant $[OH^-]$

$$[OH^-] = [NH_4^+] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$$

on sait que NH_3 est une base peu dissociée

Donc : $[NH_4^+] \ll [NH_3]$

Alors : $C_0 = [NH_3]$

donc : $K_A = \frac{[H_3O^+].C_0}{[OH^-]} = \frac{[H_3O^+]^2.C_0}{K_e}$

$$[H_3O^+] = \left(\frac{K_e K_A}{C_0}\right)^{1/2}$$

$$pH = 1/2\,(pK_e + pK_A + \log C_0)$$

A.N : $pH = 11,1$

on a : $[H_3O^+] = 10^{-pH}$

$[H_3O^+] = 10^{-11,1}$

$[H_3O^+] = 7,94.10^{-12}$ M

et on a : $[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$

$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{7,94.10^{-12}}$

$[OH^-] = 1,26.10^{-3}$ M

$[H_3O^+] \ll [OH^-]$

Alors : $[NH_3] \simeq [NH_4^+]$

Approximation justifié

<u>Exercice 5 :</u>

① $$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$NH_4Cl \xrightleftharpoons{H_2O} NH_4^+ + Cl^-$$

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

ETUSUP .com

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

on a : $pH = pK_A + \log \frac{[B]}{[A]}$

Donc : $pH = pK_A + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$

$$pH = pK_A + \log \frac{C'_B}{C'_A}$$

Calculant C'_B et C'_A :

$C'_B = \frac{C_B \cdot V_B}{V_T}$ et $C'_A = \frac{C_A \cdot V_A}{V_T}$

Donc : $\frac{C'_B}{C'_A} = \frac{C_B \cdot V_B}{C_A \cdot V_A} = 10^{pH - pK_A}$

et : $\frac{V_B}{V_A} = \frac{C_A}{C_B} \cdot 10^{pH - pK_A}$

et on a : $\begin{cases} V_A + V_B = 250\,ml \\ \frac{V_A}{V_B} = 12,62 \end{cases}$

Donc : $V_A = 18,36\,ml$ et $V_B = 231,64\,ml$

② $NH_3 + HCl \longrightarrow NH_4^+ + Cl^-$

C'_B	C'_A	0	0
$C'_B - C'_A$	0	C'_A	
0	0	C'_A	
0	$C'_A - C'_B$	C'_B	

$$pH = pK_A + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = pK_A + \log \frac{C'_B - C'_A}{C'_A}$$

$C'_B = \frac{C_B \cdot V_B}{V_T}$ et $C'_A = \frac{C_A \cdot V_A}{V_T}$

$$\frac{C'_B - C'_A}{C'_A} = \frac{C_B \cdot V_B - C_A \cdot V_A}{C_A V_A} = 10^{pH - pK_A}$$

$$C_B \cdot V_B = C_A \cdot V_A (1 + 10^{pH - pK_A})$$

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{C_A}{C_B} (1 + 10^{pH - pK_A})$$

$V_A + V_B = 250\,ml$

$V_A = 38,57\,ml$ et $V_B = 211,43\,ml$

ETUSUP .com

Exercice 6 :

① $NaOH \xrightarrow{H_2O} Na^+ + OH^-$

$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

C.M : $C_1' = [Na^+]$ et $C_2' = [NH_4^+] + [NH_3]$

N.E : $[OH^-] = [Na^+] + [NH_4^+] + [H_3O^+]$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][NH_3]}{[NH_4^+]}$$

$$K_e = [H_3O^+][OH^-]$$

Le mélange est basique : $[H_3O^+] <<< [OH^-]$

Donc : $[OH^-] = [Na^+] + [NH_4^+]$

$[OH^-] = C_1' + [NH_4^+]$

$[NH_4^+] = [OH^-] - C_1'$

$[NH_3] = C_2' - [NH_4^+]$

$[NH_3] = C_2' + C_1' - [OH^-]$

$= C_2' + C_1' - \frac{K_e}{[H_3O^+]}$

$$K_a = \frac{[H_3O^+](C_2' + C_1' - K_e/[H_3O^+])}{K_e/[H_3O^+] - C_1'}$$

$$(C_1' + C_2').[H_3O^+]^2 + (K_a C_1' - K_e)[H_3O^+] - K_a K_e = 0$$

$C_1' = \frac{C_1 . V_1}{V_T}$ et $C_2' = \frac{C_2 V_2}{V_T}$

$\Rightarrow pH = 11$

$[H_3O^+] = 8,67 . 10^{-12}$ mol/l

$[OH^-] = 1,15 . 10^{-3}$ mol/l approximation justifiée

② $HCOOH + H_2O \rightleftharpoons HCOO^- + H_3O^+$

$ClCH_2COOH + H_2O \rightleftharpoons ClCH_2COO^- + H_3O^+$

$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

ETUSUP .com

C.M : $C'_A = [HCOOH] + [HCOO^-]$

$C'_B = [ClCH_2COO^-] + [ClCH_2COOH]$

N.E : $[H_3O^+] = [HCOO^-] + [ClCH_2COO^-] + [OH^-]$

$K_{A_1} = \frac{[HCOO^-][H_3O^+]}{[HCOOH]}$ et $K_{A_2} = \frac{[ClCH_2COO^-][H_3O^+]}{[ClCH_2COOH]}$

Le milieu est acide : $[H_3O^+] >>> [OH^-]$

$[H_3O^+] = [HCOO^-] + [ClCH_2COO^-]$

$C'_1 = \frac{C_1 . V_1}{V_T}$ et $C'_2 = \frac{C_2 V_2}{V_T}$

$\frac{K_{A_2}}{C'_1} = \frac{10^{-3,8}}{0,03} = 0,005 < 10^{-2}$

$\Rightarrow [HCOO^-] << [HCOOH]$

$\frac{K_{A_2}}{C'_2} = 0,002 < 10^{-2} \Rightarrow [ClCH_2COO^-] << [ClCH_2COOH]$

$C'_1 = [HCOOH]$ et $C'_2 = [ClCH_2COOH]$

$[H_3O^+] = [HCOO^-] + [ClCH_2COO^-]$

$[HCOO^-] = \frac{K_{A_1}[HCOOH]}{[H_3O^+]} = \frac{K_{A_1} . C'_1}{[H_3O^+]}$

$[ClCH_2COO^-] = K_{A_1} C'_1 + K_{A_2} C'_2$

$pH = \frac{1}{2} \log (K_{A_1} C'_1 + K_{A_2} C'_2)$

$pH = 1,5$

③ $NaOH + HCl \longrightarrow Na^+ + Cl^- + H_2O$

t	C'_B	C'_A			
$V<V_{eq}$	$C'_B - C'_A$	0	C'_A	C'_A	C
V_{eq}	0	0	C'_B	C'_B	
après l'éq	0	$C'_A - C'_B$	C'_B	C'_B	

on a : $C'_A = \frac{C_a . V_a}{V_T} = \frac{10^{-2} . 50}{100} = 5.10^{-3} mol/l = C'_B$

On est au point d'équivalence, tout l'acide est neutralisé par la base, le milieu réactionnel contient du NaCl d'où pH=7 car Na^+ et Cl^- sont des ions différents. Dans ce cas précis à l'équivalence il y a bien une neutralisation du milieu.

(4)

$$CH_3COOH + NaOH \longrightarrow CH_3COO^- + Na^+ + H_2O$$

t_0	C'_a	C'_b		0
$V<V_{eq}$	$C'_a - C'_b$	0		C'_b
	0	0		C'_b
	0	$C'_b - C'_a$		C'_a

on a : $C_a V_a = C_b V_b$

Donc : $V_b = \frac{C_a V_a}{C_b} = \frac{0,5 \times 40}{1} = 20 mL$

$V_b = 25 mL$ après l'équivalence

$pH = pK_e + \log(C'_b - C'_a)$

$pH = 14 + \log(0,38 - 0,31)$

$pH = 12,88$

$C'_a = \frac{C_a V_a}{V_T} = \frac{0,5 \times 40}{65} = 0,31 M/l$

$C'_b = \frac{C_b V_b}{V_T} = \frac{1 \times 25}{65} = 0,38 M/l$

Mélange

Le milieu réactionnel contient une base faible CH_3COO^- est une base forte NaOH, on peut négliger OH^- qui provient de l'eau et de la base faible par rapport à ceux qui provient de la base forte. Le pH de la solution est fixé par la base forte NaOH.

(5)

$C'_a = \frac{C_a V_a}{V_T} = \frac{10^{-1} \times 80}{100} = 0,08 mol/l$

$C_b = \frac{C_b V_b}{V_T} = \frac{10^{-1} \times 20}{100} = 0,02 mol/l$

$NH_4Cl \xrightarrow{H_2O} NH_4^+ + Cl^-$

$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$

ETUSUP .com

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

Le mélange est tampon : $pH = pK_a + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$

$$pH = pK_a + \log \frac{C_b'}{C_a'} = 9,2 + \log \frac{0,02}{0,08} = 8,6$$

$$pH = 8,6$$

Exercice 7 :

1- $C_6H_5COONa \xrightarrow{H_2O} C_6H_5COO^- + Na^+$

$C_6H_5COO^- + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5COOH + OH^-$

$pH = 7 + \frac{1}{2}\log(pK_a + \log C_b)$

$pK_a = 2pH - pK_e - \log C_b$

A.N : $pK_a = 4,2$

2- S_1 : $C_6H_5COO^-$ $C_b = 0,1M$ et $V_b = 10^3$ ml

S_2 : C_6H_5COOH $C_A = 0,15M$ et $V_A = ?$

$S_3 = S_2 + S_1$

$$pH(S_3) = pK_a + \log \frac{[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]}$$

$$= pK_a + \log \frac{C_bV_b}{C_aV_a}$$

Pour voir tampon maximal : $C_b' = C_a'$

$\Rightarrow C_aV_a = C_bV_b$

$$V_a = \frac{C_b \cdot V_b}{C_a} = \frac{0,1 \cdot 10^3}{0,15} = 666,7 \text{ ml}$$

3- Le pH de la solution tampon S_3 égal au pK_a dans ces conditions.

4- $C_6H_5COONa + HCl \rightleftharpoons C_6H_5COOH + NaCl$

t_0	C_b'	C_0	C_a'	0

ETUSUP .com

t_{eq} $\quad C'_b - C_0 \quad 0 \quad C'_a + C_0$

$$pH = pK_a + \log \frac{[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]} = pK_a + \log \frac{C'_b - C_0}{C'_a + C_0}$$

$$C'_a = \frac{C_a V_a}{V_T} = 0{,}06\ M = C'_b \quad \text{et} \quad C_0 = 0{,}01\ M$$

A.N : $pH = 4{,}05$

ETUSUP .com

ETUSUP.com

Programmation
Cours
Informatique
Optique
Chimie
Algébre
Corrigés
Mathématiques
Travaux Pratiques
Electricité
Physique
Résumés
Analyse
Diapo
Exercices
Livres
Contrôles Continus
Langues
MTU
Mécanique
Thermodynamique
Divers
Multimedia
Economie
Travaux Dirigés
Droit
Chimie Organique

et encore plus..